

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 433 778 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90123369.2

(51) Int. Cl.5: **C09D 5/46, B05D 1/08,  
C23C 4/04**

(22) Anmeldetag: 06.12.90

(30) Priorität: 19.12.89 DE 3941862

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
26.06.91 Patentblatt 91/26

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
CH DE FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: **BAYER AG**

**W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)**

Anmelder: Hermann C. Starck Berlin GmbH &  
Co. KG  
Eschenallee 36  
W-1000 Berlin 19(DE)

(72) Erfinder: Zander, Klaus, Dr.  
Gustav-Nachtigall-Strasse 9  
W-4300 Essen 11(DE)  
Erfinder: Freitag, Dieter, Dr.  
Hasenheide 10  
W-4150 Krefeld-Traar(DE)  
Erfinder: Idel, Karsten-Josef, Dr.  
Am Schwarzkamp 38  
W-4150 Krefeld(DE)  
Erfinder: Fengler, Gerd, Dr.  
Deutschordensweg 12  
W-4150 Krefeld-Traar(DE)  
Erfinder: Krismer, Bruno, Dr.  
Zeppelinstrasse 2  
W-3380 Goslar(DE)  
Erfinder: Scholand, Heinz  
Hinter dem Hagenberg 7  
W-3342 Hornburg(DE)  
Erfinder: Beczkowiak, Joachim  
Dornhag 14  
W-7887 Laufenburg(DE)

(54) Thermisch gespritzte Schichten aus bestimmten, gegebenenfalls gefüllten  
hochtemperaturbeständigen Kunststoffmassen.

(57) Die Erfindung betrifft thermisch gespritzte  
Schichten aus bestimmten, gegebenenfalls gefüllten  
hochtemperaturbeständigen Kunststoffmassen, die  
bei Temperaturen oberhalb 200 °C stabil bleiben.

EP 0 433 778 A1

# THERMISCH GESPRITZTE SCHICHTEN AUS BESTIMMTEN, GEGEBENENFALLS GEFÜLLTEN HOCHTEMPERATURBESTÄNDIGEN KUNSTSTOFFMASSEN

Die Erfindung betrifft thermisch gespritzte Schichten aus bestimmten, gegebenenfalls gefüllten hochtemperaturbeständigen Kunststoffmassen, die bei Temperaturen oberhalb 200°C stabil bleiben.

Vielfach werden Kunststoffe mit Füllstoffen versetzt, was dazu führt, daß die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Kunststoffe verbessert bzw. speziellen Problemstellungen angepaßt werden.

Aus hochtemperaturbeständigen Kunststoffen lassen sich durch Sintertechniken Schichten auf Unterlagen herstellen. Viele dieser Überzüge zeigen jedoch Inhomogenitäten bedingt durch lokale Hitzeschwankungen, insbesondere beim Aufbringen großflächiger Überzüge. Neben dieser Sintertechnik können Überzüge von hochtemperaturstabilen Kunststoffen durch thermische Spritztechniken hergestellt werden.

Thermisches Spritzen von Materialien zur Vergütung von Oberflächen von Substraten ist ein häufig angewandtes Verfahren. Man erreicht damit Deckschichten, die durch andere Verfahren kaum herzustellen sind.

Die Beschichtung von Oberflächen mit Polymeren mittels thermischer Spritzmethoden ist schwierig. Übliche Verfahren wie Beschichtung von Metallteilen im Wirbelbett sind nur möglich, wenn man das Substrat erwärmen kann. Das ist z.B. bei großen Teilen wie Reaktionskesseln für die chemische Industrie schwer möglich. Bei vielen Substratwerkstoffen, wie z.B. Formteilen aus niedrigschmelzenden Polymeren ist dies kaum möglich. Thermisches Spritzen ermöglicht jedoch auch die Beschichtung mit hochschmelzenden Werkstoffen, ohne das Substratmaterial wesentlich zu erwärmen, wie es z.B. im Flugzeugbau bei der Beschichtung von Kunststoffteilen mit  $Al_2O_3$  üblich ist.

Die Beschichtung von Substraten mit Kunststoffen durch thermisches Spritzen beschränkte sich bisher auf die Verarbeitung niedrigschmelzender Thermoplaste oder auf Spezialfälle, wie es z.B. Anstreifbeläge im Flugtriebwerksbau darstellen, wo hochschmelzende Polymere mit metallischem Spritzpulver gemischt so thermisch gespritzt werden, daß ein Metallgerüst um die verwendeten Polymerteilchen entsteht (z.B. US-A 3 723 165).

Die häufigste bisherige Anwendung von Polymeren beim thermischen Spritzen ist die Verwendung als verbrennbarer Kleber bei der Herstellung von agglomerierten oder mit einem zweiten Werkstoff beklebten Spritzpulvern (z.B. DE-A 1 796 370, US-A 4 181 525) oder bei elastischen Spritzdrähten, bei denen die Legierungsbestandteile durch

einen Kunststoff zusammengehalten und radial um einen Drahtkern angeordnet sind. Das Polymere ist in den zuletzt aufgeführten Anwendungen nur Hilfsmittel.

Die Erfindung zeigt einen neuen Wert auf, der es ermöglicht, hochtemperaturbeständige Kunststoffmassen zu Schichten durch thermische Spritztechniken zu verarbeiten, wobei im Gegensatz zum bisherigen Stand der Technik die hochtemperaturbeständigen Kunststoffmassen weder als verbrennbarer Kleber noch Hilfsmittel verwendet werden, sondern die Schichten selbst darstellen, wodurch die polymerspezifischen Eigenschaften zur Geltung kommen. Durch Funktionswerkstoffe lassen sich die Eigenschaften der Kunststoffmassen verändern, so daß die Schichten dem Substratmaterial soweit angenähert werden können, daß gut haftende, langlebige Beschichtungen möglich sind und zusätzlich die chemischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften der Schichten dem Anwendungsfall angepaßt werden können.

Die Erfindung betrifft die Herstellung von thermisch gespritzten Schichten aus hochtemperaturbeständigen Kunststoffmassen, die für eine Verarbeitung durch thermisches Spritzen bisher nicht beschrieben sind und nicht die Nachteile der mangelnden Härte und Festigkeiten aufweisen, die üblicherweise Schichten aus reinen Kunststoffmassen besitzen.

Gegenstand der Erfindung sind thermisch gespritzte Schichten aus Kunststoffmassen, enthaltend Polymere die oberhalb 270°C unzersetzt schmelzen und gegebenenfalls

0,1 - 90 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 - 70 Gew.-%, insbesondere

0,1 - 60 Gew.-% übliche Füll- und Verstärkungsstoffe.

Die Füll- und Verstärkungsstoffe (Funktionswerkstoffe) haben Korngrößen von 0,1 - 600 µm, vorzugsweise 1 - 100 µm.

Die eingesetzten Kunststoffe werden vorzugsweise als Granulat mit einer Korngröße von 1-300 µm, bevorzugt 5,6-106 µm Durchmesser eingesetzt.

Die thermisch gespritzten Schichten können durch alle bekannten Verfahren z.B. des Flamm-spritzens, durch Plasmaverfahren usw. hergestellt werden.

Als übliche Füll- und Verstärkungsstoffe können Funktionswerkstoffe wie Metalle, Legierungen, Boride, Karbide, Nitride, Silizide, Oxide, Sulfide, Selenide, Telluride und Halogenide bzw. deren Mischungen eingesetzt werden.

Die verwendeten hochtemperaturbeständigen

Kunststoffmassen enthalten Polymere die oberhalb 270 °C unzersetzt schmelzen, z.B. Polyarylsulfide, vorzugsweise Polyphenylsulfide (z.B. US-A 3 354 129, EP-A 166 368, EP-A 171 021), Polyetheretherketone (z.B. EP-A 1 879, US-A 4 113 699, US-A 3 065 205), Polysulfidsulfone, (z.B. US-A 4 127 713, US-A 4 125 525), Polyketosulfide (z.B. EP-A 293 115) sowie thermotrope flüssigkristalline Polyester (z.B. DE-A 2025 971), ausgenommen die aus der DE-A 2 103 133 bekannten Poly-(paraoxybenzoyl)-ester und Poly-(paraoxybenzoylmethyl)-ester.

Ein Vorteil der verwendeten Kunststoffmassen besteht darin, daß diese Kunststoffmassen beim thermischen Spritzen durch ihre besonderen thermoplastischen und physikalischen Eigenschaften durchaus vollständig aufschmelzen können, ohne daß im Gegensatz zu den üblicherweise verwendeten Kunststoffen Zersetzung eintritt.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

Ein PPS-Pulver mit einer Korngrößenverteilung von 38 - 150 µm wurde mit einer UTP-Unijet-Flammspritzanlage und einer Acetylen-Sauerstofflampe verspritzt. Der Acetylendruck betrug 0,6 bar, der Sauerstoffdruck 2,5 bar. Zur Pulverförderung wurde eine Plasma-Technik-TWIN 10-Anlage verwendet. Die Fördermenge betrug 19 g/min., der Spritzabstand 200 mm. Gespritzt wurde auf ein Blech der Werkstoffnummer 1.8902 (ST 43), mit einer Schichtdicke von 800 µm. Die Beschichtung war dicht. Korrosionstests in halbkonzentrierter heißer Salzsäure ergaben eine ausgezeichnete Beständigkeit der Beschichtung.

##### Beispiel 2

In das PPS-Grundmaterial wurden 20 % CaF<sub>2</sub> und 15 % Zinkoxid eingeknetet und das homogene Gemisch zu Granulaten verarbeitet. Aus dem Granulat wurde ein Pulver der Kornverteilung von 45 bis 106 µm hergestellt und auf dessen Oberfläche 40 Gew.-% Silumin aufgebracht. Das fertige Pulver wurde mit einer Flammspritzpistole - wie in Beispiel 1 - als Dichtungsbelag für den Niederdruckkompressor einer Flugzeugturbine aufgetragen. Neben einer ausgezeichneten Temperaturbeständigkeit wurden scharfkantige, glatte Dichtungsrippen und eine sehr gute Verträglichkeit mit den Kompressorschaukeln aus Titan beobachtet.

##### Beispiel 3

Das Pulver von Beispiel 2 wurde mit einer Plasma Technik M 100-Plasmaspritzanlage mit 60

l/min. Argon als Fördergas und 80 l/min. Helium bei einer Stromstärke von 400 A und 60 V Spannung verspritzt. Die Fördermenge betrug 15 g/min., der Spritzabstand 250 mm. Die Schicht wurde - wie in Beispiel 2 - als Anstreifbelag im Kompressor-einsetzt. Trotz der tieferen Substrattemperatur (keine Aufwärmung durch die Flamme) war die Bindung ausgezeichnet und die Ergebnisse von Beispiel 1 bezüglich Anstreifverhalten und vermindertem Schlupf wurden bestätigt.

##### Beispiel 4

Bei einem chemischen Prozeß entstand 2n-Salzsäure neben Ethanol. Am Reaktor trat Lochfraß auf. Durch Beschichtung sollte der Reaktor instandgesetzt werden, wobei eine annehmbare Wärmeleitfähigkeit der Wandung zur Abfuhr der Prozeßwärme notwendig war.

PPS hat eine Wärmeleitfähigkeit von 0,288 W/m °C. Nickelhaltige Superlegierungen kamen wegen der katalytischen Wirkung des Nickels nicht in Frage. Der Reaktor wurde mit einem homogenen Spritzpulver PPS mit 60 % AlN durch Plasmaspritzen mit einer Schichtstärke von 400 µm beschichtet. Durch die Zugabe von 60 % AlN zu PPS konnte die Wärmeleitfähigkeit auf 1,61 W/m °C gesteigert werden. Die Korrosionsbeständigkeit der Beschichtung gegenüber 2n-Salzsäure mit Ethanol war ausgezeichnet.

#### Ansprüche

Thermisch gespritzte Schichten aus Kunststoffmassen, enthaltend Polymere die oberhalb 270 °C unzersetzt schmelzen und gegebenenfalls 0,1 - 90 Gew.-% Verstärkungsstoffe enthalten.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90123369.2

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
X	<u>EP - A2 - 0 339 742</u> (SHELL INTERNATIONAL RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) * Beispiele; Ansprüche; Spalte 3, Zeilen 13-27 *	1
A	<u>US - A - 3 962 486</u> (GEREK et al.) * Ansprüche; Beispiele *	1

KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
C 09 D 5/46 B 05 D 1/08 C 23 C 4/04

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
C 09 D B 05 D C 23 C

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
WIEN	25-02-1991	PAMMINGER

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument
A : technologischer Hintergrund	
O : nichtschriftliche Offenbarung	
P : Zwischenliteratur	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPA Form 15/03 01/87